

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009859 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 9/00, 1/10, 1/05, C22F 1/08, 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009102

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-210152 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP

特願2002-210153 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP

特願2003-000919 2003 年 1 月 7 日 (07.01.2003) JP

特願2003-198393 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003) JP

特願2003-198394 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003) JP

特願2003-198397 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO

KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区南青山2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

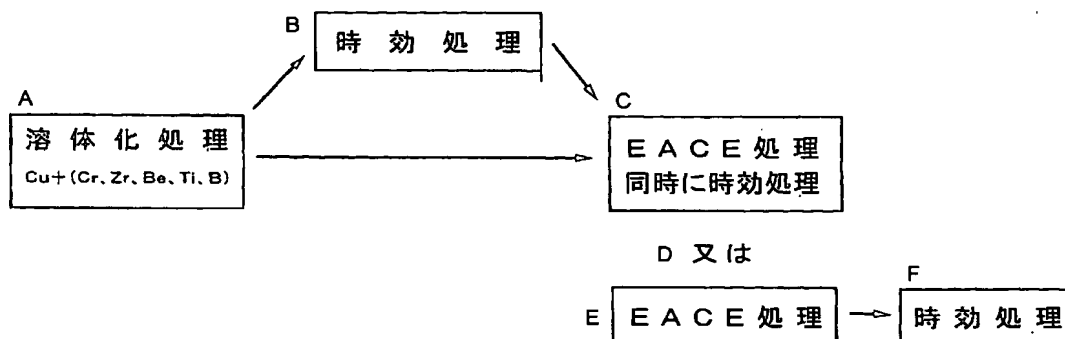
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 船木 光弘 (FUNAKI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング内 Saitama (JP). 馬場 大樹 (BABA, Hiroki) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング内 Saitama (JP). 大山 真哉 (OHYAMA, Shinya) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング内 Saitama (JP). 堀向 俊之 (HORIMUKAI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市狭山1丁目10番地1 ホンダエンジニアリング内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番 秀和紀尾井町TBRビル922号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY, COPPER ALLOY PRODUCING METHOD, COPPER COMPLEX MATERIAL, AND COPPER COMPLEX MATERIAL PRODUCING METHOD

(54) 発明の名称: 銅合金、銅合金の製造方法、銅複合材および銅複合材の製造方法



A...SOLUTION TREATMENT

B...AGING

C...EACE PROCESS AND AGING AT THE SAME TIME

D...OR

E...EACE PROCESS

F...AGING

(57) Abstract: Atoms of an element such as Cr is made to form a solid solution in a matrix metal (Cu) at a high temperature and quenched to produce an oversaturated material. This material is strained and aged at a low temperature simultaneously with the straining or after the straining. Thus a copper alloy having preferable characteristics as an electrode material, for example, a hardness of 30 (HRB) or more, a conductivity of 85 (IACS%) or more, and a thermal conductivity of 350 (W/(m·K)) or more is produced.

(57) 要約: 高温でCrなどの元素を十分に母材金属(Cu)に固溶させ、次いで急冷して過飽和状態の素材を得た後、この素材に歪を与え、更にこの歪を与えるのと同時にまたは歪を与えた後に低温で時効処理を行う。これによって、電極材料として好ましい特性、例えば、硬度が30(HRB)以上、導電率が85(IACS%)以上、熱伝導率が350(W/(m·K))以上の銅合金が得られる。



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

銅合金、銅合金の製造方法、銅複合材および銅複合材の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、電気自動車等の配線のコネクタや溶接の電極材料に好適な銅合金、銅複合材およびこれらの製造方法に関する。

背景技術

- 10 自動車のEV（電気自動車）化に伴い、ハーネス、ワイヤーの接続部品であるコネクタの使用量が増加傾向にある。またEV化では電子制御技術で安全性、燃費を確保することも目的に挙げられる。

自動車に組み込まれるコネクタは高温、振動という過激な環境下で使用されるため、接続信頼性、接触安定性が求められる。またEV化が進むにつれてエネルギー損失が少ない、つまり高導電率な銅系ばね材料が望まれている。

- 15 また、溶接の電極材料に関しても機械的強度、熱的特性及び電気的特性の全てにおいて所定値以上の特性が要求される。

機械的強度に関しては、一般に金属材料の結晶組織の微細化を図ることで機械的強度が向上することが、ホール・ペッチの法則として知られている。

- 20 例えば、金属や合金材料を変形すると、加工硬化によって材料強度が上昇する。これは加工（塑性変形）によって、材料中に種々の欠陥（点欠陥、転位、積層欠陥など）が蓄積し、これら欠陥の相互作用の結果、新しい欠陥の導入・移動が困難になり、外力に対する抵抗を持つことになるからと理解されている。

- 25 金属材料に塑性変形（歪）を与えるには、従来から、押し出し、引き抜き、せん断、圧延、鍛造などが行われている。具体的には、材料に高圧をかけながらねじるHPT（High Pressure Torsion）法、括れのついたパイプの中を繰り返し通すCEC（Cyclic Extrusion Compression）法、圧延で薄くなった金属板を切断して重ね合わせ繰り返し圧延するARB（Accumulative Roll Bonding）法が提案され、特にアルミニウム合金に対しての微細化の具体的方法として、特開

平9-137244号公報、特開平10-258334号公報、特開平11-114618号公報、特開2000-271621号公報などに開示される材料の断面減少を伴わないで側方押し出しでせん断変形を与えるECAE

(equal-channel-angular extrusion) 法が提案されている。

- 5 一方、銅合金については特開平11-140568号公報、特開2000-355746号公報などに開示される方法が提案されている。この先行技術は銅合金のうちでも、水栓金具などの材料として使用される黄銅(Cu-Zn)の特性(切削性と脱亜鉛腐食)を改善するために、熱間押し出しによって動的再結晶を起こさせ、結晶の微細化と特定の結晶組織割合(α 相、 β 相、 γ 相の割合)が得られるようにしたものである。

- 10 また、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ベリリウム(Be)、チタン(Ti) 或いはホウ素(B)などの室温で固溶しないか殆んど固溶しない元素を添加した時効硬化型の銅合金に対して所定の特性を引き出すには、先ず、溶体化処理によって、前記元素を高温で十分に固溶させた後、急冷して過飽和状態とし、
15 この後所定の温度で時効処理することで過飽和状態となっていた添加元素を析出せしめるようにしている。

- 上述したアルミニウム合金や銅合金に対する加工硬化或いは時効処理をそのままクロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ベリリウム(Be)、チタン(Ti) 或いはホウ素(B)など添加した時効硬化型の銅合金に対して適用しても、機械的強度と熱的特性及び電気的特性の全てを両立させることができない。

- 20 即ち、電気自動車に用いるコネクタや電極材料などとして要求される熱的特性及び電気的特性を銅合金に発現せしめるには、固溶している添加元素をできるだけ多量に析出する必要がある。そして、多量に析出せしめるには時効温度を高める必要があるが、温度を高めると粒成長が進み機械的特性が低下してしまう。即ち、機械的強度と熱的・電気的特性とはトレードオフの関係にある。

また、熱的特性及び電気的特性に関しては、銅マトリックス中にアルミナなどの酸化物を分散させた銅合金が導電性及び耐熱性に優れるため電気部品材料に広く利用され、この銅合金の特性や製法を改善する提案が多数なされている。

例えば、内部酸化する元素としてアルミニウムのみでなく、第3の元素としてスズを添加し、導電性と軟化特性を改善する提案がなされている。（特開昭59-150043号公報）

5 また、アトマイズ法にて製造した $300\mu\text{m}$ 以下のアルミニウムなどの易酸化性金属を固溶させた銅合金粉末を用いることで、 $50\mu\text{m}$ 以下の粒子が70重量%以上となるものが提案されている。（特開昭60-141802号公報）

また、Cu-A1合金粉末を内部酸化してAlを Al_2O_3 にした後、この合金粉末の表面を平滑にし、その後圧粉成形して成形体とし、この成形体を $600\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱間鍛造する方法が提案されている。（特開昭63-241126
10 号公報）

また、Alを含む板状銅合金を内部酸化せしめてAlを Al_2O_3 にした後、この板状合金をコイル状にし、このコイル状合金を金属管内に密封し、この金属管を所望形状に 900°C で熱間加工する方法が提案されている。（特開平2-38541号公報）

15 また、Cu-A1合金の切粉を内部酸化せしめて得た合金粉末をカーボン型内に充填し、 900°C 、 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でホットプレスする方法が提案されている。（特開平2-93029号公報）

また、Cu-A1合金粉末の内部に Al_2O_3 の環状硬質層が存在するようにして焼結性を高める方法が提案されている。（特開平4-80301号公報）

20 上述した先行技術にあっては、いずれも高温での熱間加工を行うため、粒成長によって組織が粗大化する傾向にあり、従来の方法では電気自動車のコネクタや溶接の電極材料として要求される特性として、硬度が30（HRB）以上好ましくは40（HRB）以上、導電率が85（IACS%）以上好ましくは90（IACS%）以上、熱伝導率が350（W/（m・K））以上好ましくは360（W
25 /（m・K））以上を同時に満足するものを得ることができない。

硬度が30（HRB）以上であると、電極材料の先端が変形して発熱してしまうことが防止でき、導電率が85（IACS%）以上であると、鋼板と反応してくっついてしまうことを防止でき、熱伝導率が350（W/（m・K））以上であ

ると冷却効率が高まり溶接時の電極材料の溶着を防止できる。

また、 Al_2O_3 は高温でもCuに固溶しないため、一旦固溶させた後に、時効処理にて Al_2O_3 を析出せしめるという従来の手法をCu-A1合金に適用することはできない。

5

発明の開示

高温では固溶するが室温では固溶しないか殆んど固溶しない（固溶状態を維持できない）第2の元素を母材金属（Cu）に固溶させ、この素材に200%以上の伸びに相当する歪を与えて結晶の微細化を図るとともに、この歪を与えるのと
10 同時またはその後に時効処理を施して結晶粒子間に前記第2の元素が析出するのを助長せしめるようにすることで、電気自動車の配線などに用いるコネクタの材料或いは溶接の電極材料として要求される機械的強度、熱的特性および電気的特性の全てを同時に満足する素材が得られる。

具体的には、室温で固溶しないか殆んど固溶しない第2の元素を含んだ銅合金
15 において、この合金の平均結晶粒径は $20\mu m$ 以下で、結晶粒子間に前記第2の元素が析出している銅合金が得られる。この銅合金は硬度が30（HRB）以上、導電率が85（IACS%）以上、熱伝導率が350（W/（m・K））以上である。また、前記第2の元素としては、Cr（クロム）、ジルコニウム（Zr）、ベリリウム（Be）、チタン（Ti）、ホウ素（B）のうちの何れかが挙げられ
20 る。

また、前記素材に歪を与える手段は、押出し、引き抜き、せん断、圧延または鍛造が考えられ、前記押出しの場合の条件は側方押出しとし、金型温度は400～500℃、押出し速度は0.5～2.0mm/secとする。また前記素材に歪を与える前に予め素材に時効処理を施しておくことも可能である。

25 一方、銅と高温でも銅に固溶しないセラミック粉末（アルミナまたは酸化チタン）とから機械的強度、熱的特性および電気的特性の全てを同時に満足する素材を得るには、銅粉末とセラミック粉末とを混合し、この混合粉末を1次形状体とし、この1次形状体に歪を付与することで母材及びセラミック粒子の粒径が微細

化して結合した2次形状体とする。これにより、硬度が60（HRB）以上、導電率が85（IACS%）以上、熱伝導率が350（W／（m・K））以上硬度が30（HRB）以上の銅複合材が得られる。

尚、前記歪を付与する手段としては、例えば、素材温度400℃以上1000℃
5 以下、金型温度400℃以上500℃以下で行う。素材温度を400℃～1000℃としたのは、400℃未満では変形抵抗が大きく押出しが困難となり、母相（マトリックス）と粒子間に十分な結合強度が得られなくなり、また1000℃を超えると、銅の融点を超え溶融してしまい、歪の付与ができないためである。また、金型温度を400℃～500℃としたのは、金型温度が低くなりすぎると
10 押出しが困難になり、金型温度が高くなりすぎると金型自体がなまされてしまうからである。

また前記1次形状体は圧粉成形または管に混合粉末を充填することで得ることができ、更に、用いる前記セラミック粉末の平均粒径は0.3～10μmとし、前記1次形状体に与える歪は200%以上の伸びに相当するものとし、また得ら
15 れる2次形状体の母材の平均粒径は20μm以下、セラミック粒子の平均粒径は500nm以下とする。

上記のように、銅粉末に硼化チタンを混合するのではなく、反応によって硼化チタンとなるチタン粉末と硼素粉末を銅マトリックス中に生成せしめることで、微細な粒子とし機械的強度を高めることができる。そこで、本願の別発明は以下
20 の①～③の工程から銅マトリックス中に硼化チタンが分散した銅複合材の製造方法を構成した。

- ①銅粉末とチタン粉末と硼素粉末とを混合して1次形状体とする工程。
- ②前記1次形状体に熱エネルギーを与え前記チタン粉末と硼素粉末とを反応させて銅マトリックス中に硼化チタンを生成させる工程。
- 25 ③前記硼化チタンが形成された1次形状体を塑性変形せしめて歪を付与して2次形状体とする工程。

例えば、チタン粉末及び硼素粉末の平均粒径を0.3～10μmとすれば、得られる2次形状体の母材の平均粒径は20μm以下、硼化チタン粒子の平均粒径

を400nm以下とすることができ、溶接の電極材料として溶接時の加圧による変形（素材の圧縮強度が低い）が小さいものを得ることができる。

また、1次形状体に熱エネルギーを与える際に、一部のチタン及び硼素は銅に固溶するが、この固溶状態のチタン及び硼素が未反応のまま残っていると導電性及び熱的特性に劣ることになる。そこで、塑性変形せしめて歪を付与する工程と同一工程、若しくはその後の工程で2次形状体に熱処理を施し、未反応の固溶元素（チタン及び硼素）を析出せしめることが好ましい。

塑性変形を付与する手段、素材温度、金型温度、押出し速度、押出し回数は前記同様である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る銅合金を得る工程を説明した図である。

第2図は、EACE処理に用いる金型を説明した図である。

第3図（a）は、本発明に係る銅合金の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、

第3図（b）は、EACE処理前の結晶組織を示す顕微鏡写真である。

第4図は、金型温度と硬度との関係を示すグラフである。

第5図は、金型温度と導電率との関係を示すグラフである。

第6図は、金型温度と熱伝導率との関係を示すグラフである。

第7図は、本発明に係る製造方法で得られた銅合金と従来の銅合金の溶接性をスパッタ発生、張り付きの有無で比較したグラフである。

第8図は、本発明に係る製造方法で得られた銅合金と従来の銅合金の溶接性を連続打点数で比較したグラフである。

第9図は、時効処置した銅合金と時効処置しない銅合金のTi添加量と導電率との関係を示すグラフである。

第10図は、時効処置した銅合金と更に強加工（200%以上の伸びに相当する歪を与える）した銅合金のTi添加量と導電率との関係を示すグラフである。

第11図は、時効処置した銅合金と更に強加工（200%以上の伸びに相当する歪を与える）した銅合金のTi添加量と硬度（mHV）との関係を示すグラ

フである。

第12図は、導電率と硬度（mHV）との関係を示すグラフである。

第13図は、TiBの添加方法と導電率の関係を示すグラフである。

第14図は、本発明に係る銅複合材の製造方法を説明した図である。

- 5 第15図は、本発明に係る製造方法で得られた銅合金の結晶組織を示す顕微鏡写真であり、（a）はアルミナを添加した銅複合材、（b）は硼化チタンを添加した銅複合材を示す。

第16図は、本発明に係る製造方法で得られた銅複合材と従来の銅複合材の溶接性を連続打点数で比較したグラフである。

- 10 第17図は、本発明に係る銅複合材の製造方法を説明した図である。

第18図は、焼結後の組織の状態を示す顕微鏡写真である。

第19図は、強加工した場合としない場合の導電率とTi、Bの添加量との関係を示す図である。

- 15 発明を実施するための最良の形態

第1図に示すように、先ず、母材（Cu）にCr：0.1～1.4wt%溶融し、これを急冷してCuにCrが過飽和に固溶した素材を得る。次いでこの素材に200%以上の伸びに相当する歪を与える。尚、素材としては溶体化処理の後に時効処理がなされているものが好ましい。

- 20 添加元素がZrの場合は、0.15～0.5wt%、Beの場合は、0.1～3.0wt%、Tiの場合は0.1～6.0wt%、Bの場合は0.01～0.5wt%、とする。

- 第2図はCu管を用いて歪を与える金型を示し、Cu管に上記混合物を充填し、金型温度を400～500℃とし、押し出し速度を約1mm/secとして、4回繰
25 り返して押し出す（EACE処理）。このようにCrが過飽和に固溶した銅合金素材に歪を与える。この操作で、結晶粒径は200μmが20μm以下となる。

ここで、 Δe ：歪量、 ψ ：接合内角の1/2、ERR：加工前後の面積比、A0：加工前の断面積、A：加工後の断面積、EAR：加工前後の相当断面積減少

率、 $E E$: 相当歪 (伸び) とすると、以下の関係が成立する。

$$\Delta e = 2 / \sqrt{3} \cot \psi$$

$$E R R = A_0 / A = \exp (\Delta e)$$

$$E A R = (1 - 1 / E R R) \times 100$$

$$5 \quad E E = (E R R - 1) \times 100$$

上記の側方押出し (E A C E 処理) によって結晶組織が微細化する。そして押し出し条件が時効処理と重なるため、微細化と同時に第 2 元素の析出も助長される。

この E A C E 処理によって得られた銅合金の結晶組織を第 3 図 (a) の顕微鏡写真に示す。また E A C E 処理前の結晶組織を同図 (b) の顕微鏡写真に示す。

10 これら顕微鏡写真から、E A C E 処理によって結晶粒子間に添加元素が析出 (写真の黒い点) していることが分かる。

第 4 図は金型温度と硬度との関係を示すグラフ、第 5 図は金型温度と導電率との関係を示すグラフ、第 6 図は金型温度と熱伝導率との関係を示すグラフであり、これらのグラフから本発明にかかる銅合金は、溶接チップなどの電極材料として
15 要求される特性、即ち、硬度 30 (H R B) 以上、導電率 85 (I A C S %) 以上、熱伝導率 350 (W / (m · K)) 以上であることが分る。

即ち、第 4 ~ 6 図からは、E A C E 処理を施していない素材 (溶体化処理 + 時効処理) は硬度は高いが、導電率と熱伝導率に劣り、溶体化処理のみを施した素材に E A C E 処理を施した素材は硬度は低くなるものの、導電率と熱伝導率に優
20 れ、更に溶体化処理後に時効処理を施した素材に E A C E 処理を施した素材は、硬度、導電率、熱伝導率の全てに優れることが分る。

第 7 図は本発明に係る銅合金と従来の銅合金の溶接性をスパッタ発生、張付きの有無で比較したグラフであり、本発明にかかる銅合金はアルミナ分散銅および時効処理前の銅合金に比較して、適正な電流条件は同等であり、また張り付きが生
25 じない。

第 8 図は本発明に係る銅合金と従来の銅合金の溶接性を連続打点数で比較したグラフであり、本発明にかかる銅合金を溶接チップとした場合には、1475 打点が可能であった。

以上に説明したように本発明に係る銅合金は、結晶組織が微細で且つ結晶粒子間に添加元素が多量に析出しているため、従来トレードオフの関係にあった機械的強度と熱的・電気的特性を両立させることができる。

特に、溶接チップなどの電極材料として要求される特性、具体的には硬度 30 (H
5 RB) 以上、導電率 85 (IACS%) 以上、熱伝導率 350 (W/(m·K)) 以上の銅合金を得ることができる。

次に、添加元素としてチタン (Ti) を選定し、上記と同様の方法で銅合金を得た。得られた結果を第 9 図乃至第 12 図に示す。

第 9 図は Ti 添加量と導電率の関係を示すグラフであり、元々 Ti の最大固溶
10 度は 8 wt % 程度とあまり大きくないが、第 9 図から時効処理しても約 0.5 wt % は固溶状態として残っている。この固溶している Ti が銅合金の導電率を低下させている原因と考えられる。

第 10 図は、銅合金を 470℃ で 2 時間時効処理した後に、強加工 (200% の伸びに相当する歪を付与) した銅合金と時効処理しただけの銅合金の導電率を示すグラフである。このグラフから、強加工した銅合金の導電率が大幅に向上していることが分る。この原因は、強加工によって固溶していた Ti が析出したためと考えられる。

第 11 図は、強加工した銅合金と時効処理しただけの銅合金の硬度を比較したグラフである。このグラフから、強加工した銅合金の硬度は時効処理しただけの
20 銅合金の硬度よりも低くなっている。これは、固溶強化に寄与していた Ti が強加工によって析出したためと考えられる。

第 12 図は、硬度、導電率と強加工の温度との関係を示したグラフである。このグラフから、強加工しない場合には導電率に劣り、強加工の温度を上げるに従って硬度は低下するが導電率は向上することが分る。この原因も上記したように
25 固溶強化に寄与していた Ti が強加工によって析出したためと考えられる。

このように、時効処理では析出せしめることができなかった固溶状態の Ti を強加工することを組み合わせることで、固溶している Ti を銅マトリクスから析出せしめることができ、しかも強加工の度合いを制御することで析出する Ti の

量を制御することができるので、目的に合致した特性の銅合金を作り出すことができる。

次に、添加元素としてホウ素（B）を選定し、各種方法で銅合金を製造した。得られた銅合金のホウ素（Ti B）と導電率の関係を第13図に示す。ここで、銅合金を得る方法として、①溶体化処理した溶製材を調製、②銅に化合物（セラミック）としてTi B₂粉末を添加、③銅にTi粉末とB粉末を単独で添加する方法を採用した。

第13図から、何れもTi Bの添加割合の増加に伴って導電率は低下し、また強加工を行うことで導電率は向上するが、製法的には溶製材の場合が最も導電率が高いことが判明した。

第14～16図は別実施例（銅複合材）を説明している。先ず、第14図に示すように、母材（Cu粉末）にアルミナ（Al₂O₃）粉末や硼化チタン（Ti B₂）粉末を混合する。混合割合は0.1wt%～5.0wt%とする。0.1wt%未満では耐磨耗性が向上せず、5.0wt%を超えると導電率が低下し、金型の寿命も短くなるため、上記の範囲となる。

次いで上記の混合粉末を側方押出しするために1次形状体とする。1次形状体にするには、例えば、圧粉成形或いはCu（銅）管内に混合粉末を充填することで行う。次いで、1次形状体に側方押出しによって200%以上、好ましくは約220%の伸びに相当する歪を与える。

尚、第14図では説明を分かりやすくするため、Cu管の径を側方押出し金型に形成した挿入孔の径よりも大きくしているが、実際はCu管の径と金型に形成した挿入孔の径は略等しく、またパンチでCu管を押し込む際にCu管が倒れないように治具等を用いて支持しておく。

側方押出しの具体的な条件としては、金型温度を400～1000℃とし、押し出し速度を約1mm/secとして、12回繰り返して押し出すECAE処理。この繰り返して、母相の微細化とセラミックの粉碎・分散が生じる。

このECAE処理によって得られた銅合金の結晶組織の顕微鏡写真を第15図に示す。尚、第15図（a）はアルミナ粉末を添加した複合材、（b）は硼化チ

タン粉末を添加した複合材を示す。これらの写真から銅マトリックスに粒径が数 nm のアルミナまたは硼化チタンが均一に分散していることが確認される。

第 16 図は本実施例に係る銅複合材と従来の銅複合材の溶接性を連続打点数で比較したグラフであり、銅にアルミナを分散せしめた市販の銅複合材を溶接チップとした場合の打点数が 1200 前後であるのに対し、E C A E (equal-channel
5 angular-extrusion) 処理を施したアルミナ分散銅複合材では打点数は 1600 前後、硼化チタンを分散せしめた本発明に係る銅複合材を溶接チップとした場合にはあつては、1900 打点が可能であつた。

この実施例によれば、溶体化処理を出発点としていないので、固溶限界による
10 制限がなく、銅合金中の第 2 元素粒子 (Al_2O_3 や TiB_2) の割合を任意に設定でき、従来の銅複合材では得られなかった特性を得ることができる。

即ち、銅合金のマトリックスの純度は高く、電気的特性に優れ、しかもマトリックス粒子の界面に析出する Al_2O_3 や TiB_2 の粒子の粒径は粒成長が抑制されるためナノオーダー (500 nm 以下) と小さく且つ添加量も任意に設定できる。

15 次に、出発原料として母材 (Cu 粉末) にチタン (Ti) 粉末および硼素 (B) 粉末を混合した実施例について説明する。

第 17 図は上記実施例に係る銅複合材を得る工程を説明した図であり、いずれも出発原料の混合割合はチタン粉末および硼素粉末とも 0.1 wt % ~ 5.0 wt % とする。0.1 wt % 未満では耐磨耗性が向上せず、5.0 wt % を超えると導電率が低下し、金型の寿命も短くなるため、上記の範囲となる。
20

次いで上記の混合粉末を側方押出しするために 1 次形状体とする。1 次形状体を得る工程は 2 つある。目的とする製品がコネクタや電極棒などのように小物の場合には Cu 管に上記混合物を充填して 1 次形状体とする。一方、目的とする製品が長尺であつたり、大寸法の場合には圧粉成形によって 1 次形状体とする。

25 次いで上記 1 次形状体を焼結せしめる。この焼結に伴う熱エネルギーによって、添加したチタン (Ti) と硼素 (B) が反応し、硼化チタンが生成される。第 18 図は焼結後の組織の状態を示す。この図から、焼結前には生成されていなかった硼化チタンが焼結後には銅マトリックス内に生成していることが分る。

尚、実施例では熱エネルギーを付与する手段として焼結を行ったが、これ以外の手段で熱エネルギーを付与してもよい。

上記によって得られた焼結後の1次形状体に側方押出しによって200%以上、好ましくは約220%以上の伸びに相当する歪を与える。側方押出しは前記した
5 のと同じ方法で行う。

側方押出しの具体的な条件としては、素材温度を400～1000℃、金型温度を400～500℃とし、押し出し速度を約1mm/secとして、12回繰り返して押し出すECAE (equal-channel-angular-extrusion) 処理を施す。この繰り返して、母相の微細化と銅マトリックス内に生成した硼化チタンの粉碎・
10 分散が生じる。

第19図は強加工(220%の伸びに相当する歪を与える)した場合としない場合の導電率とTiBの添加量との関係を示す図であり、この図から強加工することによって導電率が向上することが判明した。これは、前記の熱処理で導電性の硼化チタンが生成されるが、添加されたチタンと硼素が化学量論的に反応する
15 わけではなく、固溶状態のチタンおよび硼素が未反応のまま銅マトリックス内に残っており、これが導電率を上げられない原因となっている。そこで、強加工すると未反応の固溶元素(チタンおよび硼素)が析出し、導電率が向上すると考えられる。

また、本発明に係る銅複合材についても連続打点数で溶接性を検証したところ、
20 第16図に示したと同様の結果が得られた。

この実施例に係る銅複合材の製造方法によれば、溶体化処理を出発点としていないので、固溶限界による制限がなく、銅に添加するチタンや硼素を任意に設定でき、従来の銅複合材では得られなかった特性を得ることができる。

特に、銅に直接硼化チタンを添加するのではなく、反応前のチタンと硼素を加え、これに熱エネルギーを加えることで反応により銅マトリックス中に硼化チタンを生成するようにしたことで、組織の微細化(ナノオーダ:数百nm以下)が促進され、機械的強度が向上する。
25

産業上の利用可能性

本発明に係る銅合金および銅複合材は、電気自動車などの配線の一部を構成するコネクタの素材、或いは溶接電極用の素材として利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 室温で固溶しないか殆んど固溶しない第2の元素を含んだ銅合金において、この合金の平均結晶粒径は $20\mu\text{m}$ 以下で、結晶粒子間に前記第2の元素が析出
5 していることを特徴とする銅合金。
2. 請求の範囲第1項に記載の銅合金において、この銅合金は硬度が30 (H R B) 以上、導電率が85 (I A C S %) 以上、熱伝導率が350 (W/(m·K)) 以上であることを特徴とする銅合金。
3. 請求の範囲第1項または第2項に記載の銅合金において、前記第2の元素
10 は、Cr (クロム)、ジルコニウム (Z r)、ベリリウム (B e)、チタン (T i)、ホウ素 (B) のうちの何れかであることを特徴とする銅合金。
4. 請求の範囲第1項乃至第3項に記載の銅合金において、この銅合金は配線用コネクタの素材または溶接電極用の素材であることを特徴とする銅合金。
5. 室温で固溶しないか殆んど固溶しない第2の元素を母材金属 (C u) に固
15 溶させ、この素材に200%以上の伸びに相当する歪を与えて結晶の微細化を図るとともに、この歪を与えるのと同様またはその後に時効処理を施して結晶粒子間に前記第2の元素が析出するのを助長せしめることを特徴とする銅合金の製造方法。
6. 請求の範囲第5項に記載の銅合金の製造方法において、前記第2の元素は
20 C r (クロム)、ジルコニウム (Z r)、ベリリウム (B e)、チタン (T i)、ホウ素 (B) のうちの何れかであることを特徴とする銅合金の製造方法。
7. 請求の範囲第5項または第6項に記載の銅合金の製造方法において、前記素材に歪を与える手段は、押出し、引き抜き、せん断、圧延または鍛造のうちの何れかであることを特徴とする銅合金の製造方法。
- 25 8. 請求の範囲第7項に記載の銅合金の製造方法において、前記押出しの条件は側方押出しとし、素材温度は $400\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、金型温度は $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、押出し速度は $0.5\sim 2.0\text{mm/sec}$ とすることを特徴とする銅合金の製造方法。

9. 請求の範囲第5項乃至第8項に記載の銅合金の製造方法において、前記素材に歪を与える前に予め素材に時効処理を施しておくことを特徴とする銅合金の製造方法。

10. 銅マトリックス中にセラミック粉末が分散した銅複合材であって、この銅複合材は、硬度が30（HRB）以上、導電率が85（IACS%）以上、熱伝導率が350（W/（m・K））以上であることを特徴とする銅複合材。

11. 請求の範囲第10項に記載の銅複合材において、前記セラミック粉末はアルミナまたは硼化チタンであることを特徴とする銅複合材。

10. 12. 請求の範囲第1項乃至第11項に記載の銅合金において、この銅合金は配線用コネクタの素材または溶接電極用の素材であることを特徴とする銅合金。

13. 請求の範囲第1項乃至第11項に記載の銅合金において、この銅合金は電気自動車のコネクタ用の素材であることを特徴とする銅合金。

15. 14. 銅粉末とセラミック粉末とを混合し、この混合粉末を1次形状体とし、この1次形状体に歪を付与することで母材及びセラミック粒子の粒径が微細化して結合した2次形状体とすることを特徴とする銅複合材の製造方法。

15. 15. 請求の範囲第14項に記載の銅複合材の製造方法において、前記歪を付与する手段は、素材温度400℃以上1000℃以下、金型温度400℃以上500℃以下で行う押出しであることを特徴とする銅複合材の製造方法。

20. 16. 請求の範囲第14項に記載の銅複合材の製造方法において、前記1次形状体は圧粉成形または管に混合粉末を充填することで得ることを特徴とする銅複合材の製造方法。

25. 17. 請求の範囲第14項または第15項に記載の銅複合材の製造方法において、前記セラミック粉末の平均粒径は0.3～10μmとし、前記1次形状体に与える歪は200%以上の伸びに相当するものとし、また得られる2次形状体の母材の平均粒径は20μm以下、セラミック粒子の平均粒径は500nm以下であることを特徴とする銅複合材の製造方法。

18. 銅マトリックス中に硼化チタンが分散した銅複合材の製造方法であって、以下の①～④の工程からなることを特徴とする銅複合材の製造方法。

①銅粉末とチタン粉末と硼素粉末とを混合して1次形状体とする工程。

②前記1次形状体に熱エネルギーを与え前記チタン粉末と硼素粉末とを反応させて銅マトリックス中に硼化チタンを生成させる工程。

③前記硼化チタンが形成された1次形状体を塑性変形せしめて歪を付与して2次形状体とする工程。

19. 請求の範囲第18項に記載の銅複合材の製造方法において、前記塑性変形せしめて歪を付与する工程と同一工程、若しくはその後の工程で2次形状体に熱処理を施すことを特徴とする銅複合材の製造方法。

20. 請求の範囲第18項または第19項に記載の銅複合材の製造方法において、前記塑性変形は200%以上の伸びに相当する歪を付与することを特徴とする銅複合材の製造方法。

21. 請求の範囲第18項至第20項に記載の銅複合材の製造方法において、前記塑性変形は素材温度を400℃以上1000℃以下で行う押出しであることを特徴とする銅複合材の製造方法。

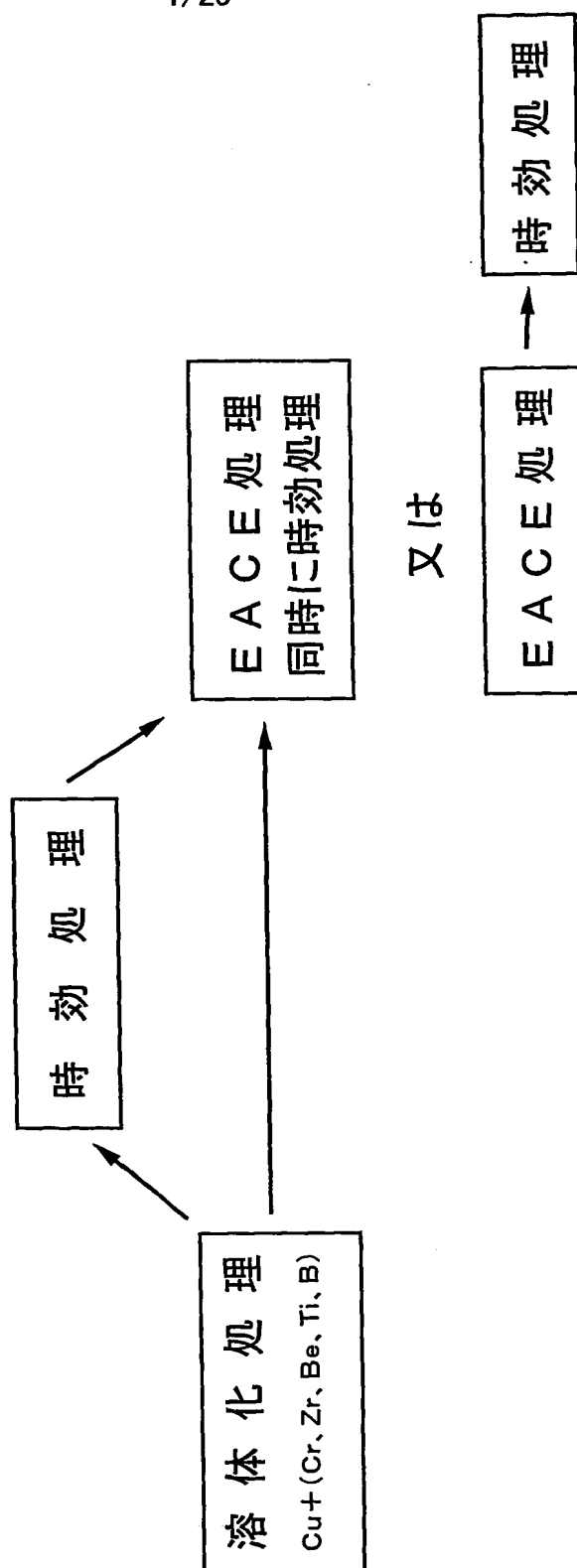
22. 請求の範囲第18項乃至第20項に記載の銅複合材の製造方法において、前記塑性変形は金型温度を400℃以上500℃以下で行う押出しであることを特徴とする銅複合材の製造方法。

23. 請求の範囲第18項乃至第22項に記載の銅複合材の製造方法において、前記1次形状体は圧粉成形または管に混合粉末を充填することで得ることを特徴とする銅複合材の製造方法。

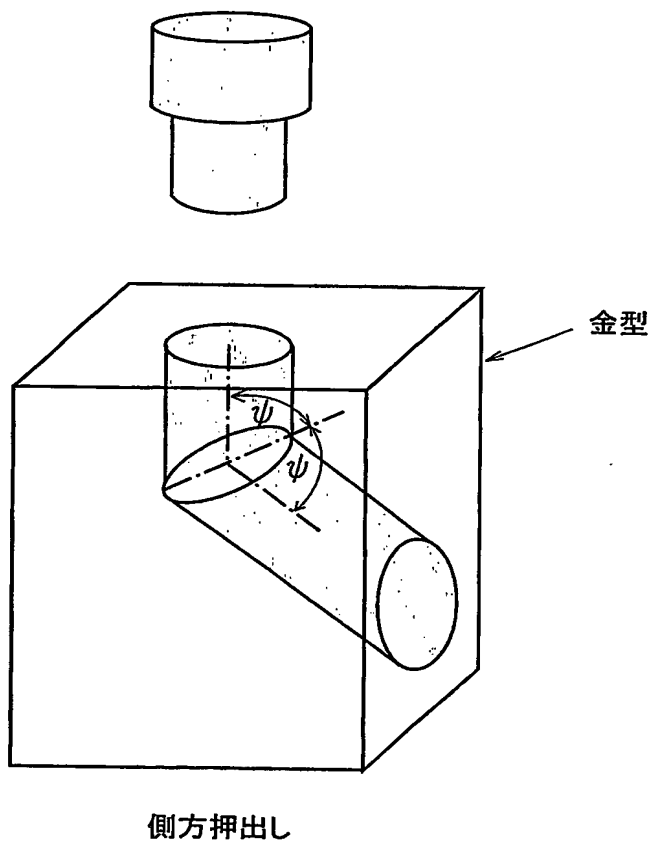
24. 請求の範囲第18項乃至第23項に記載の銅複合材の製造方法において、前記セラミック粉末の平均粒径は0.3～10μmとし、また得られる2次形状体の母材の平均粒径は20μm以下、硼化チタン粒子の平均粒径は500nm以下であることを特徴とする銅複合材の製造方法。

1/20

第1図

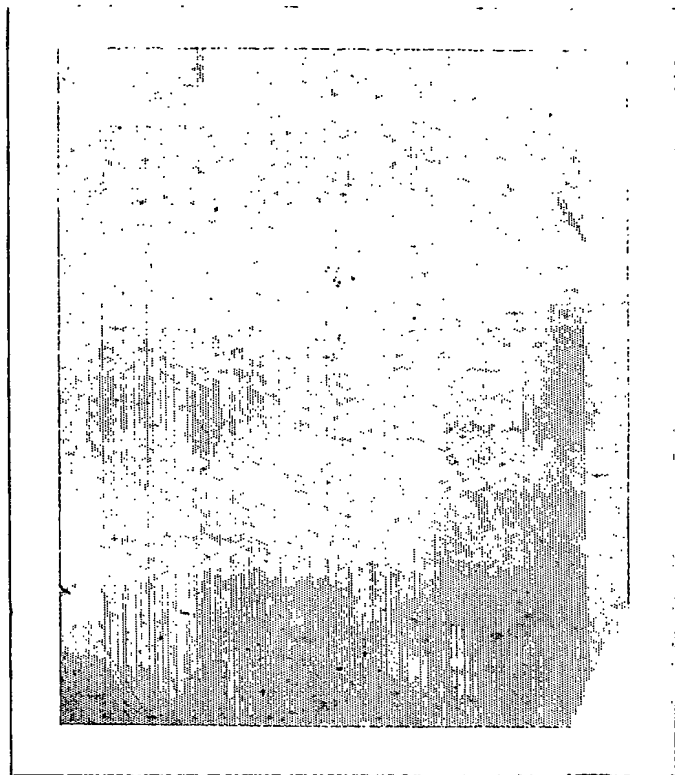


第 2 図

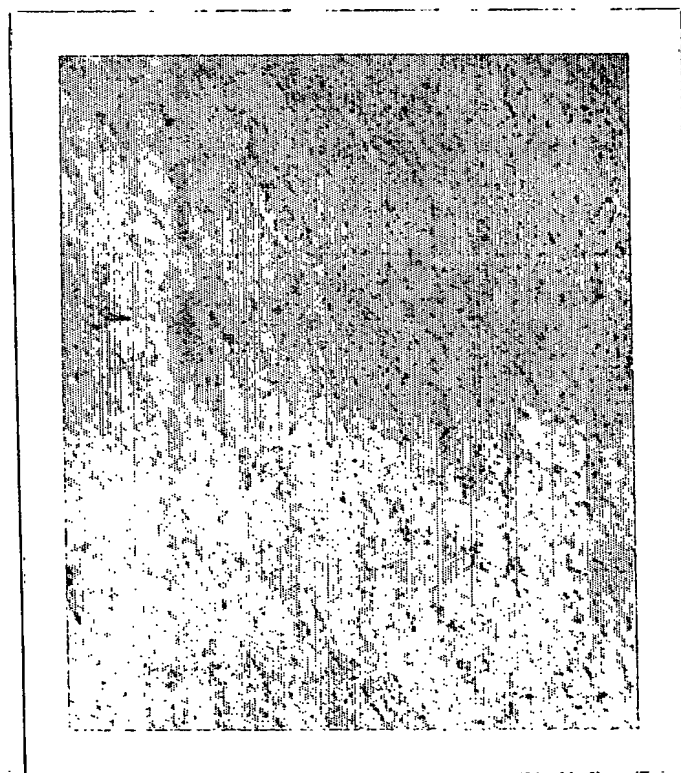


3/20

図3



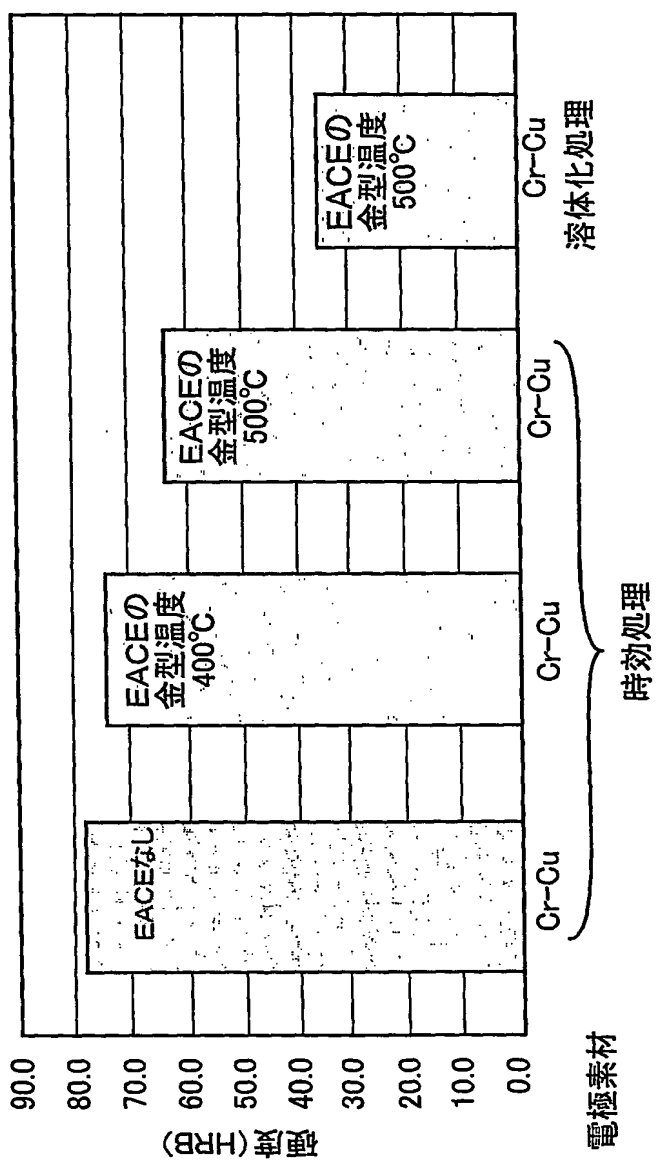
(b)



(a)

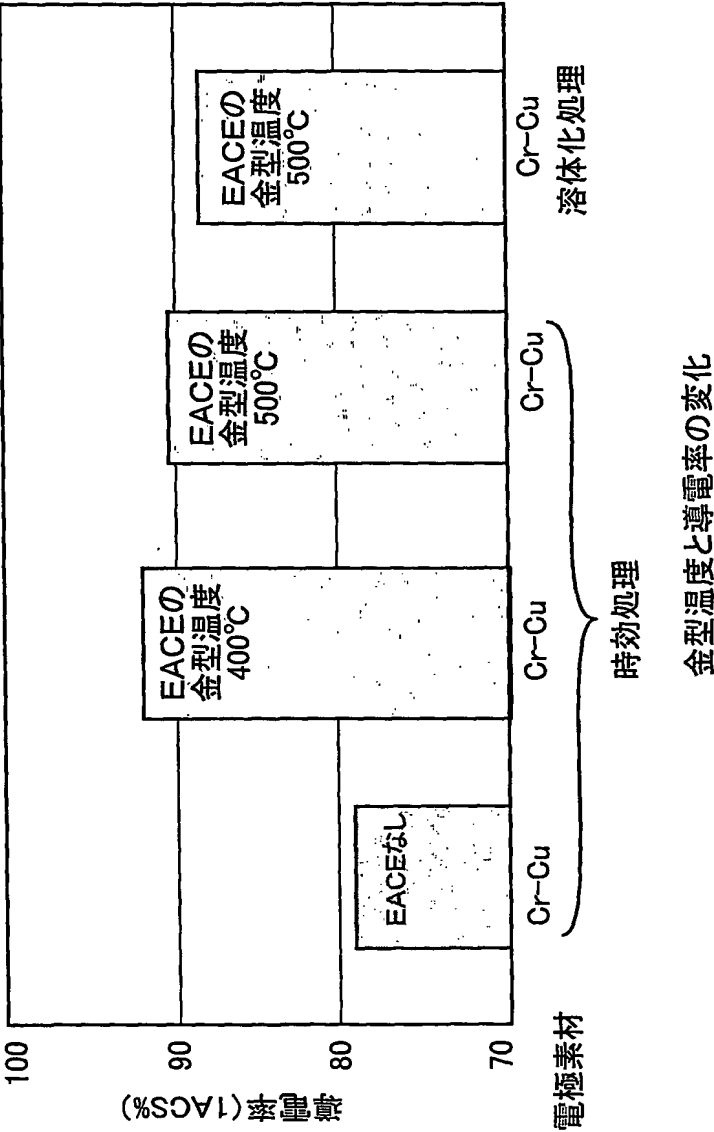
差換え用紙(規則26)

第4図

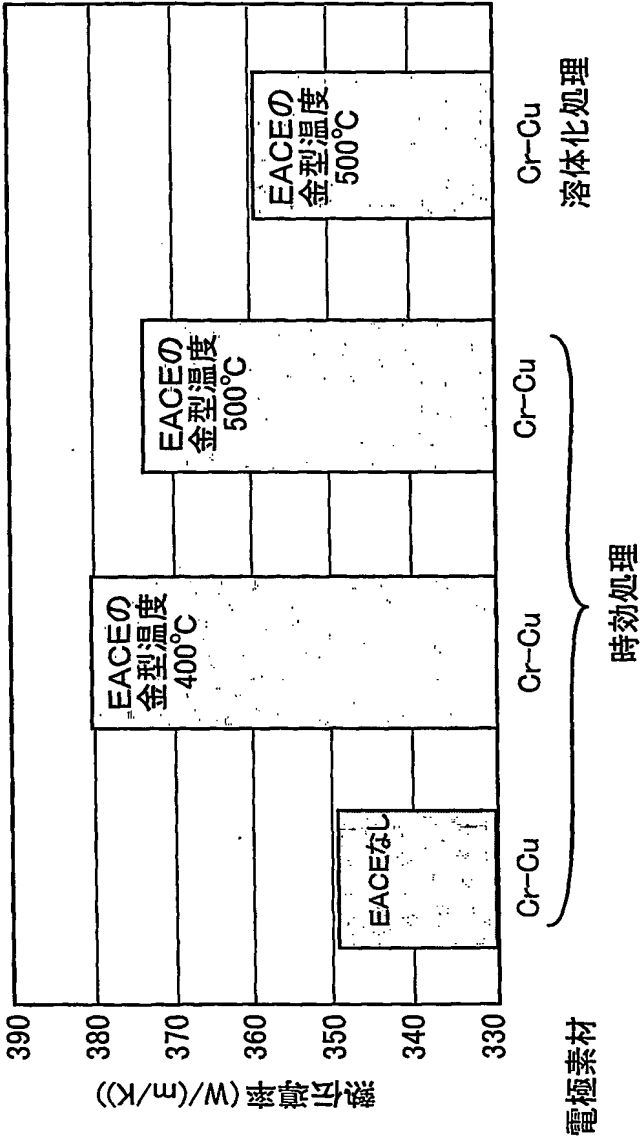


金型温度と硬度の変化

第5図

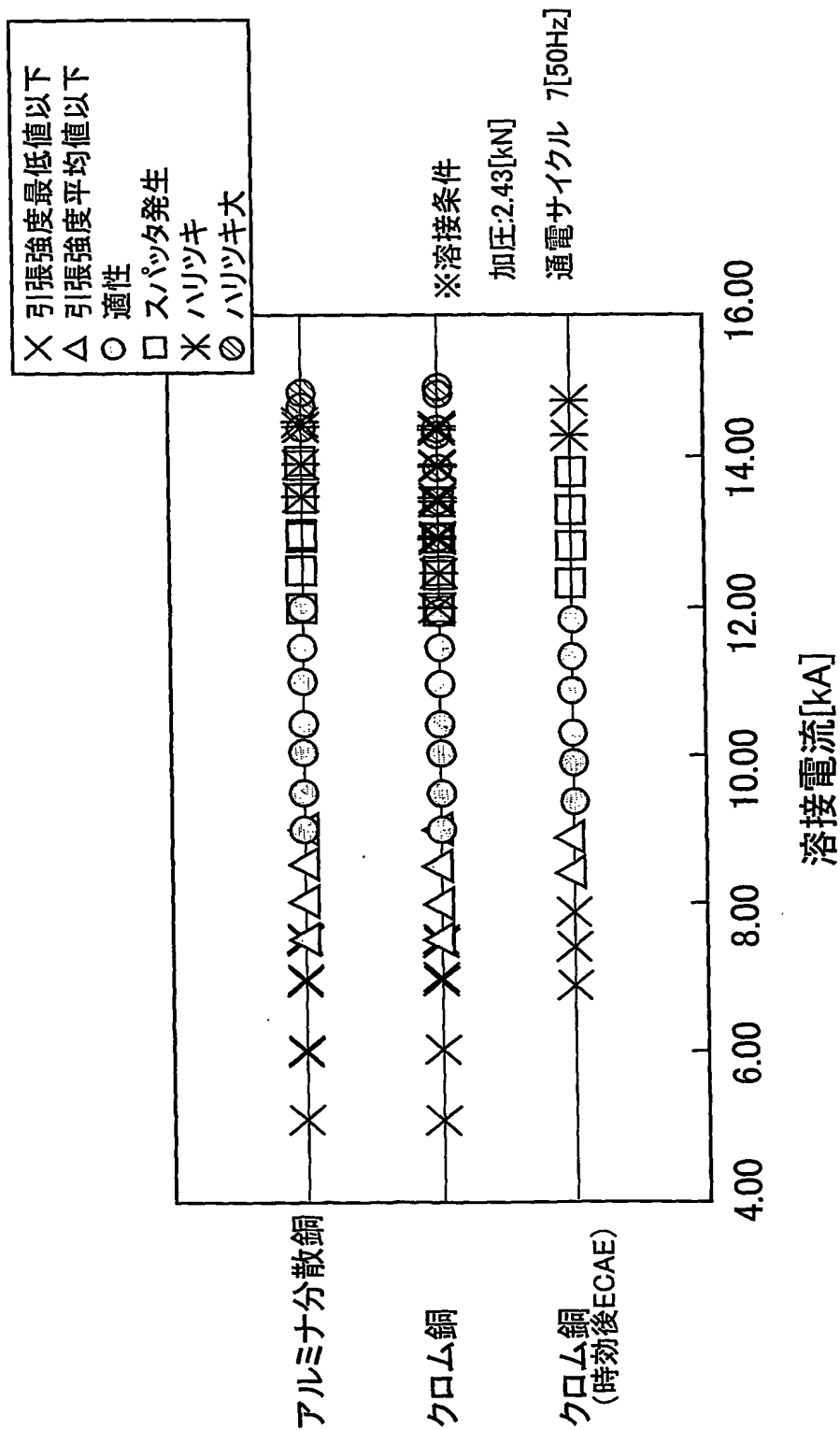


第6図



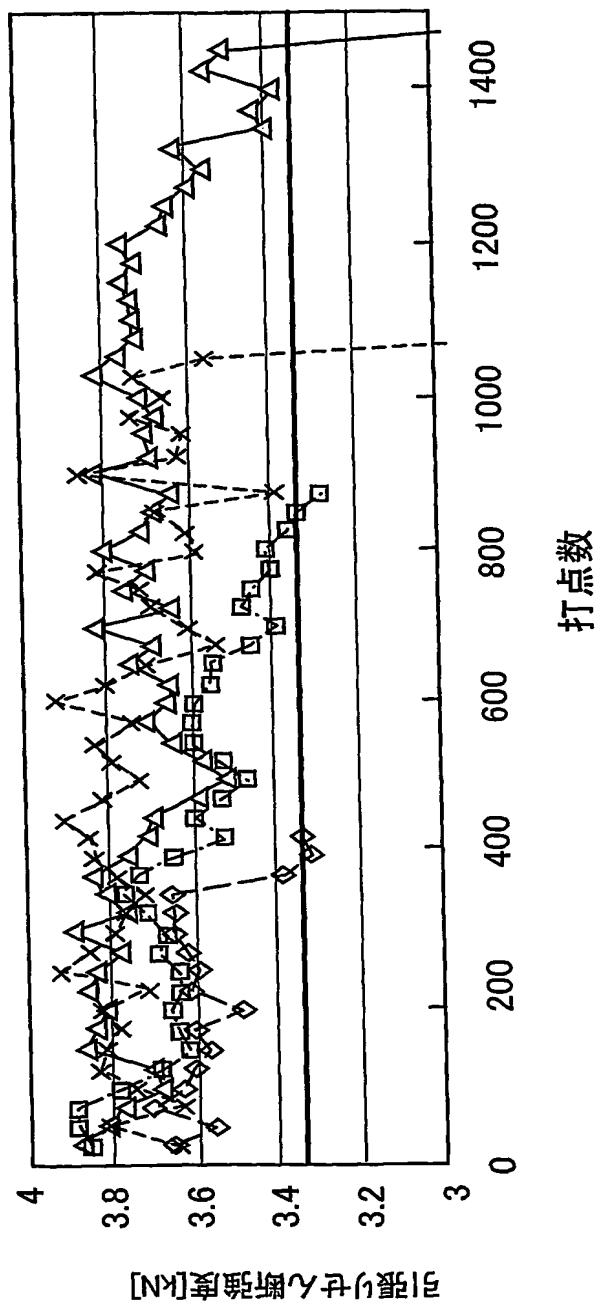
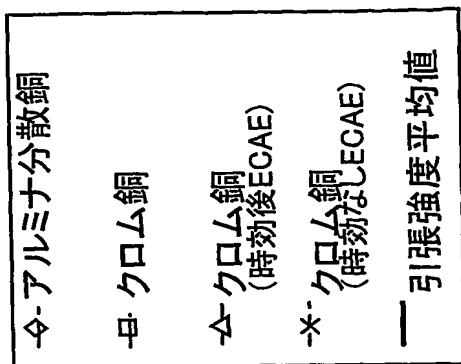
金型温度と熱伝導率の変化

第7図

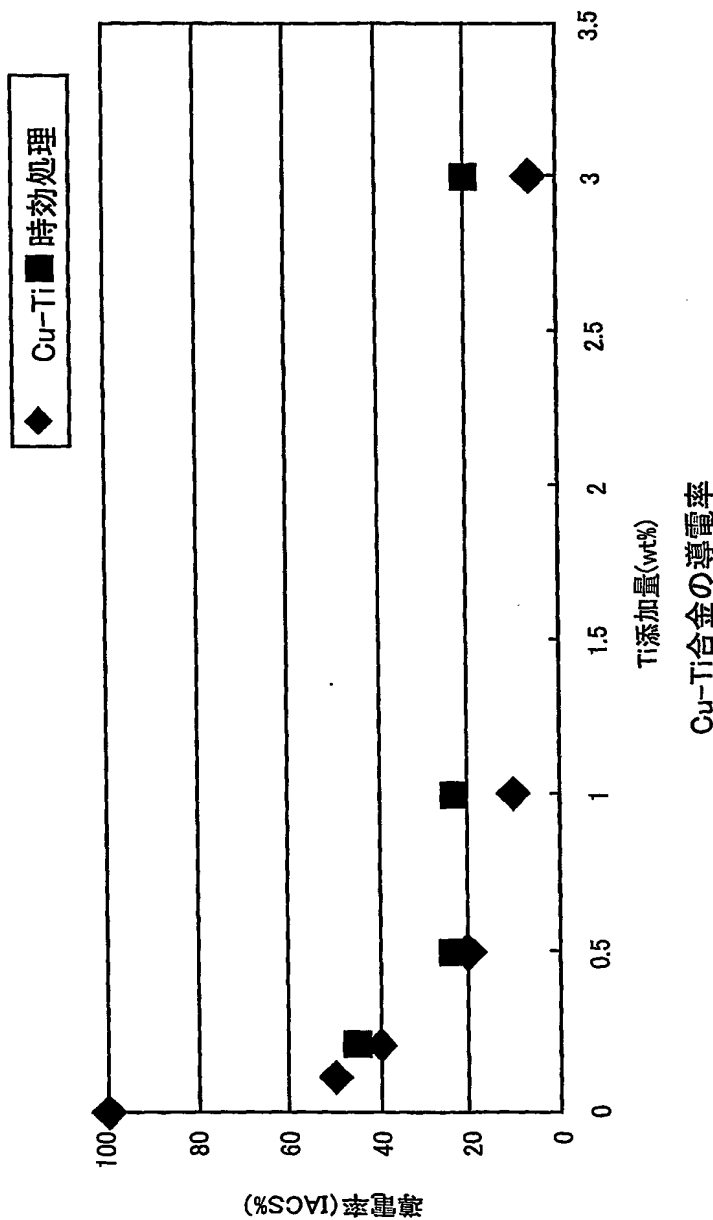


8/20

第8図



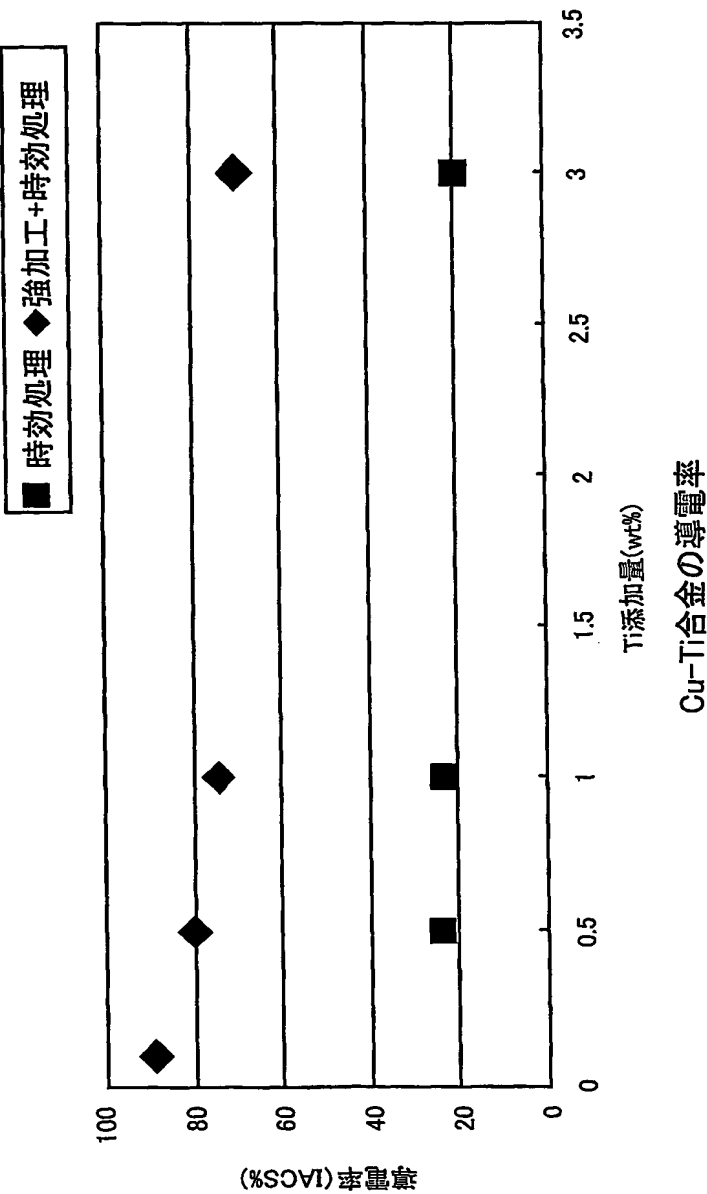
9/20



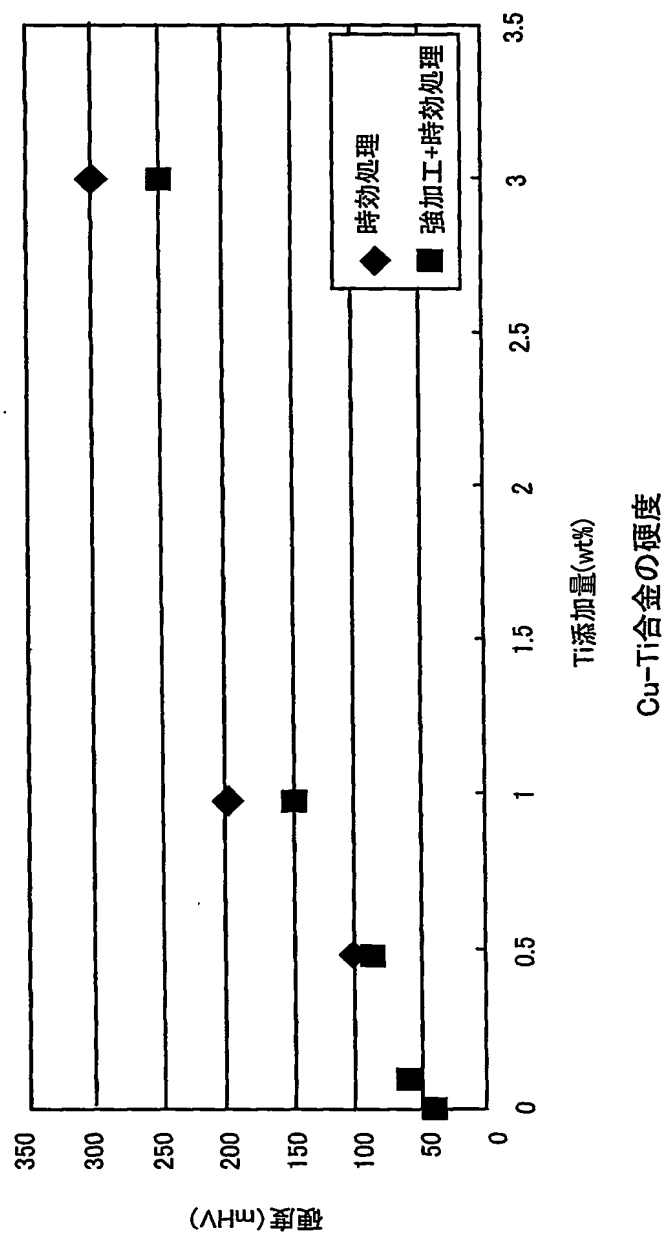
第9図

10/20

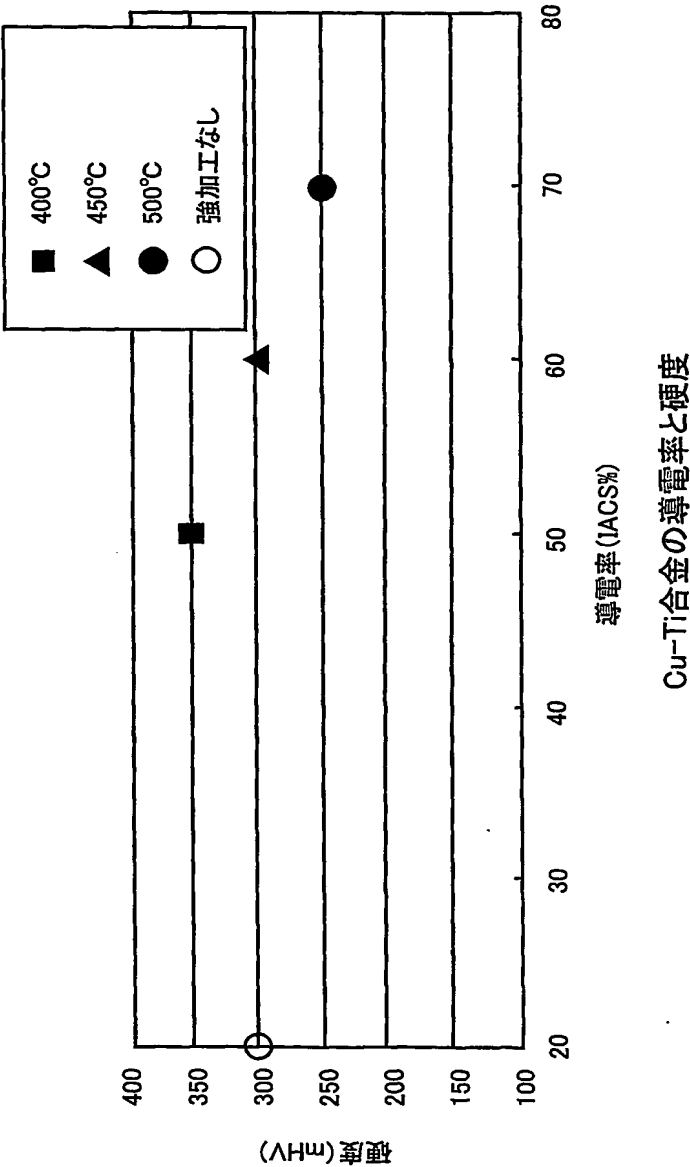
第10図



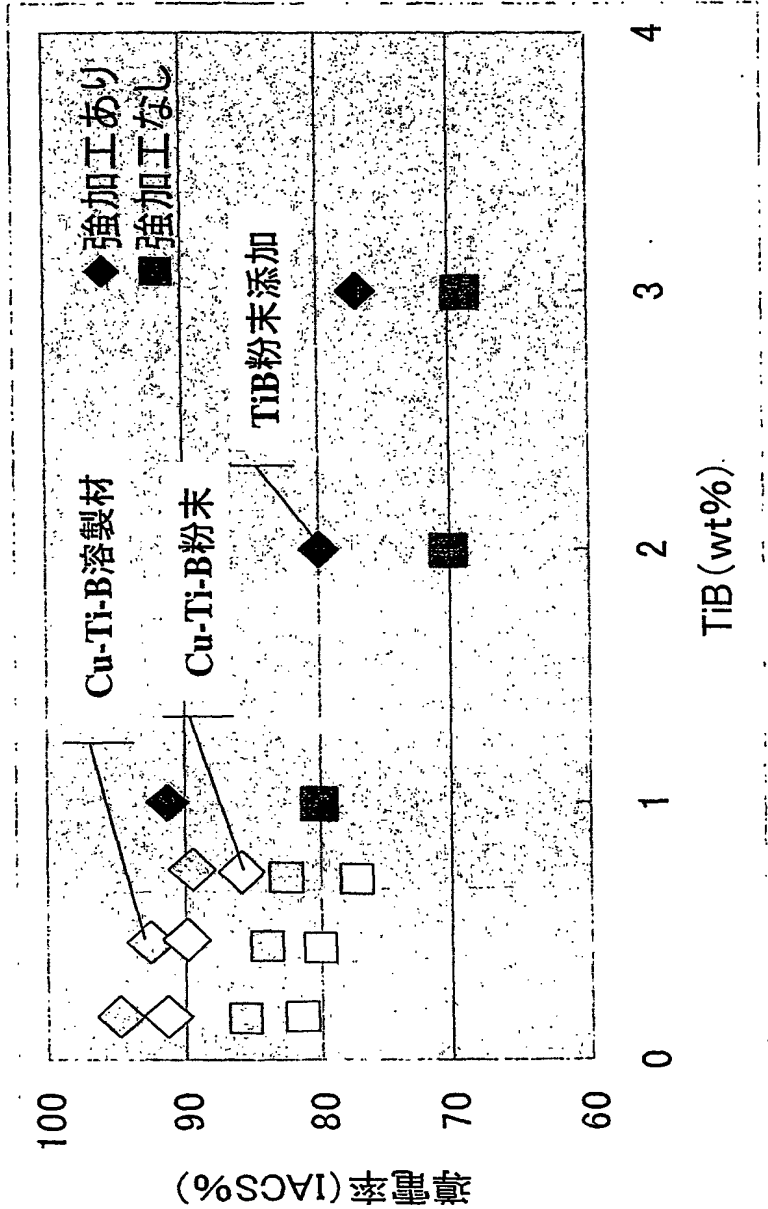
11/20



第12図

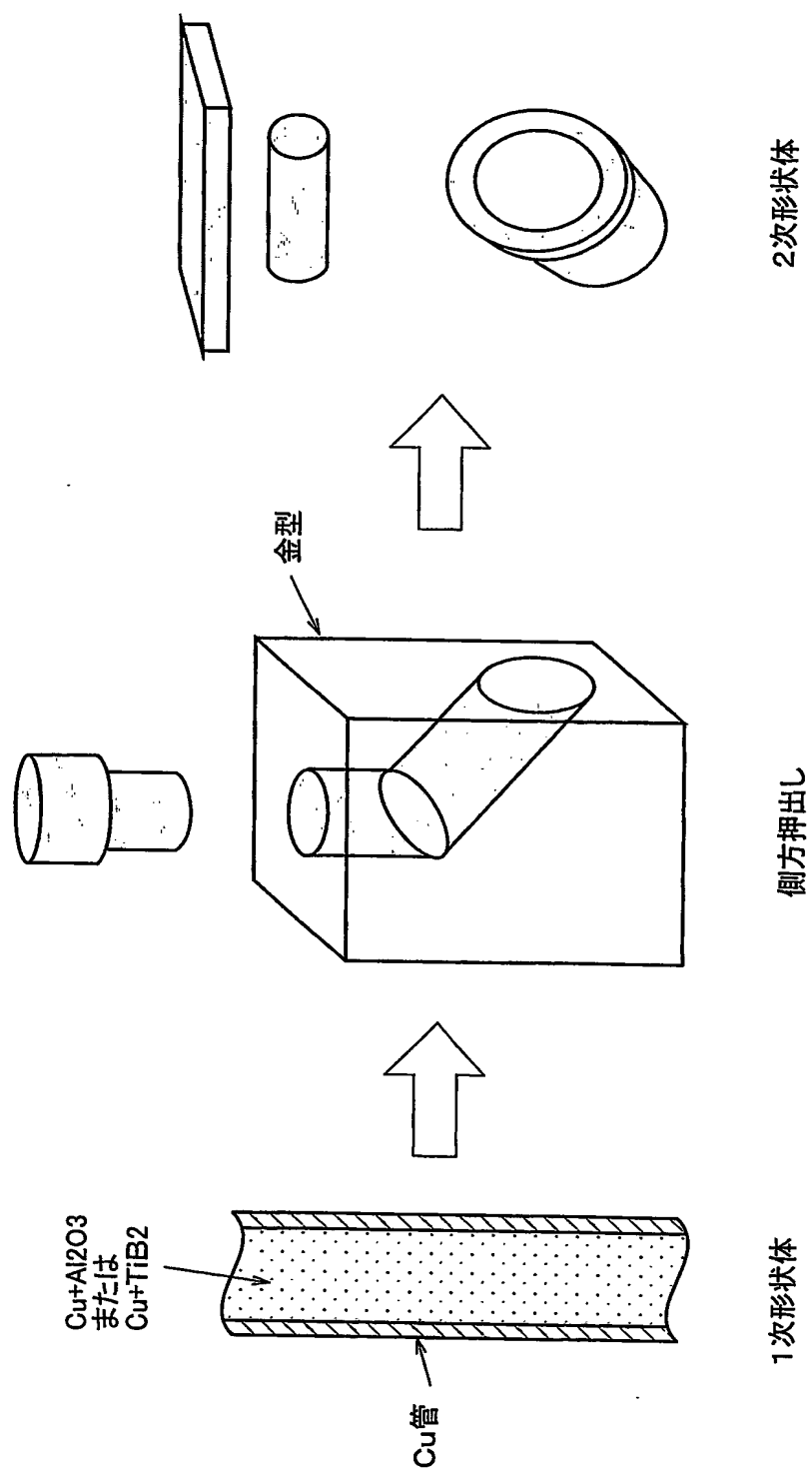


第13図



TiBの添加方法の違いによる導電率変化

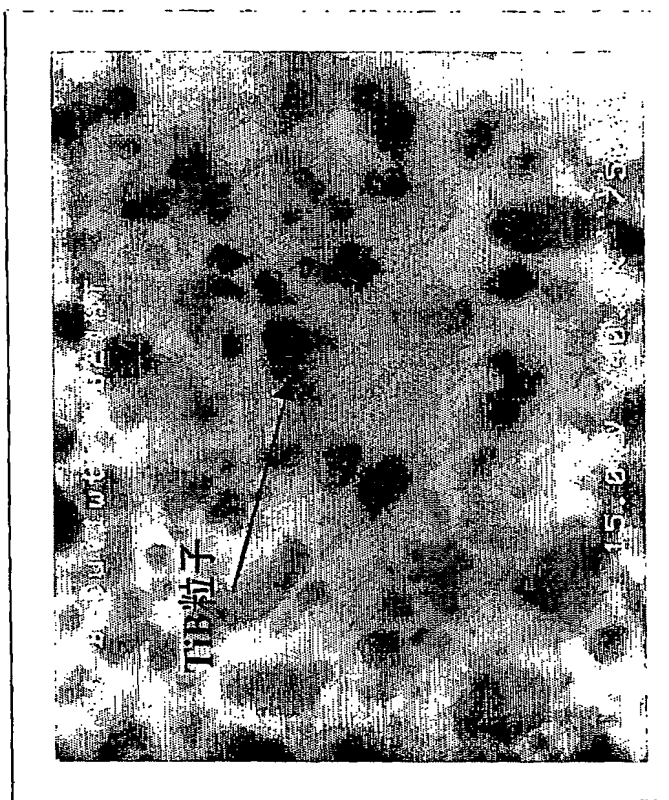
14/20



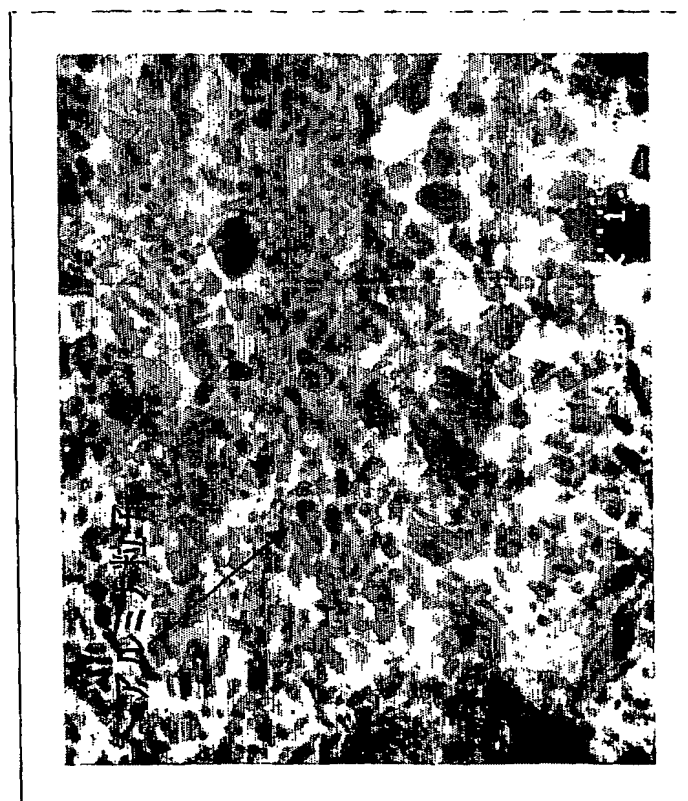
第14図

15/20

第15図

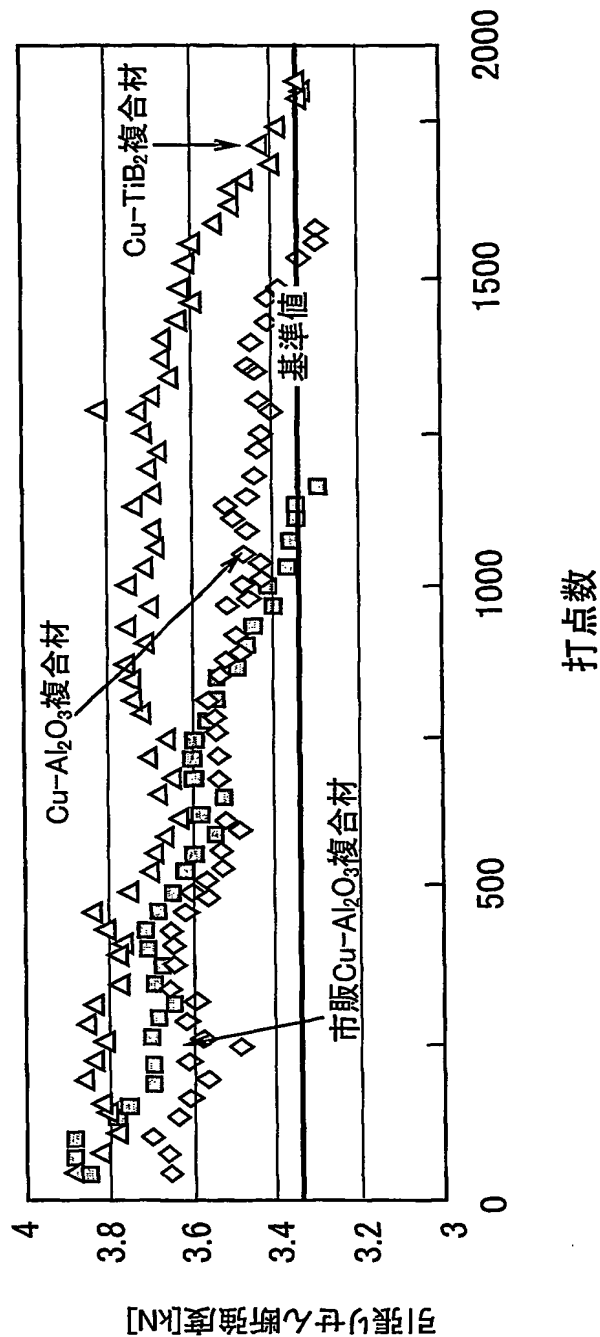


(b)



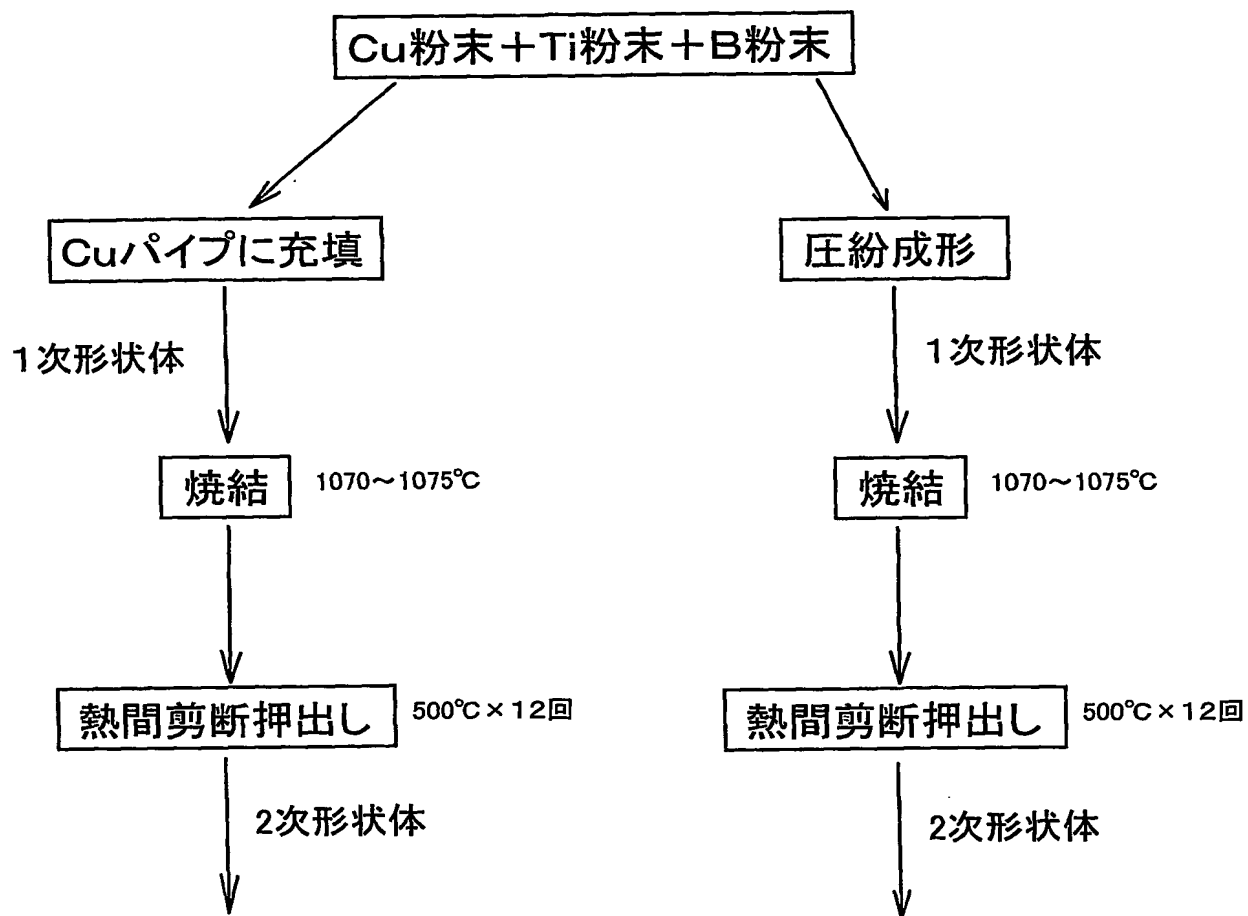
(a)

差換え用紙(規則26)



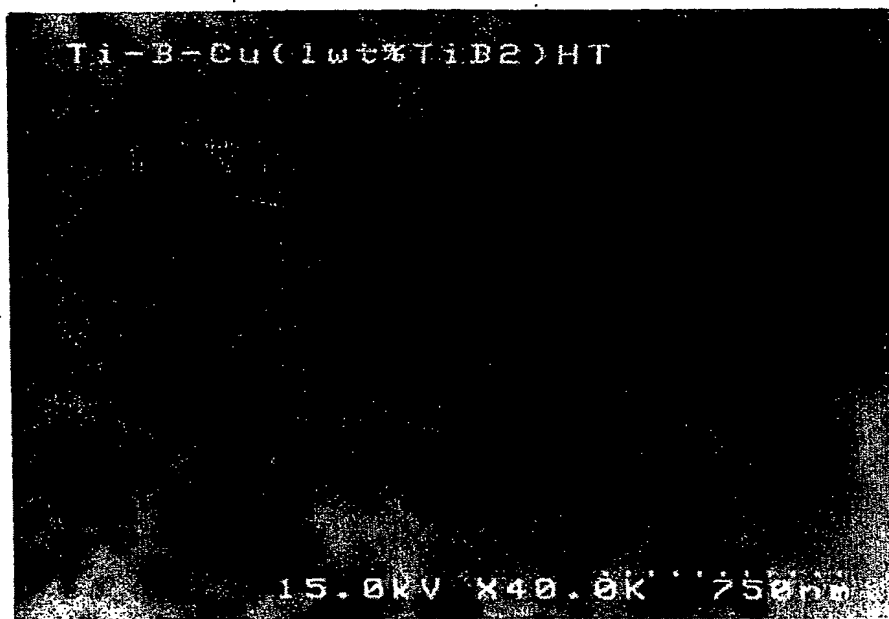
第16図

第17図

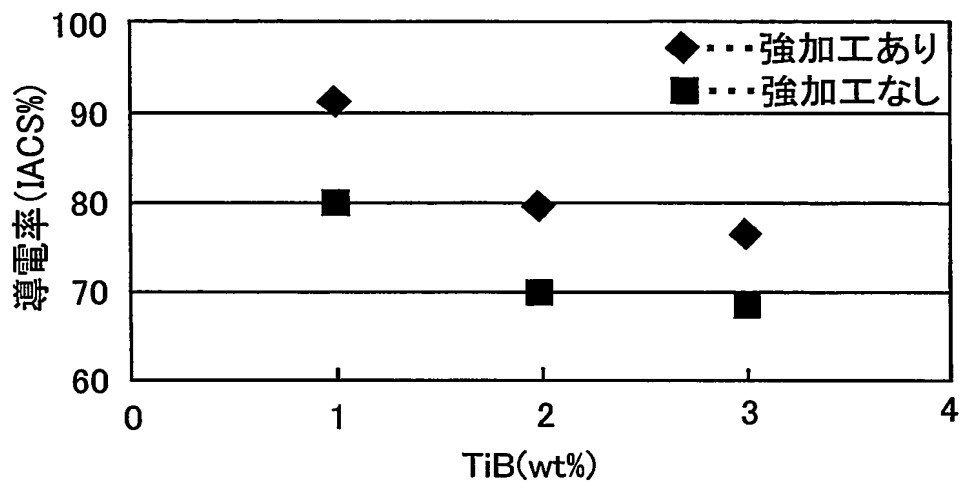


18/20

第18図

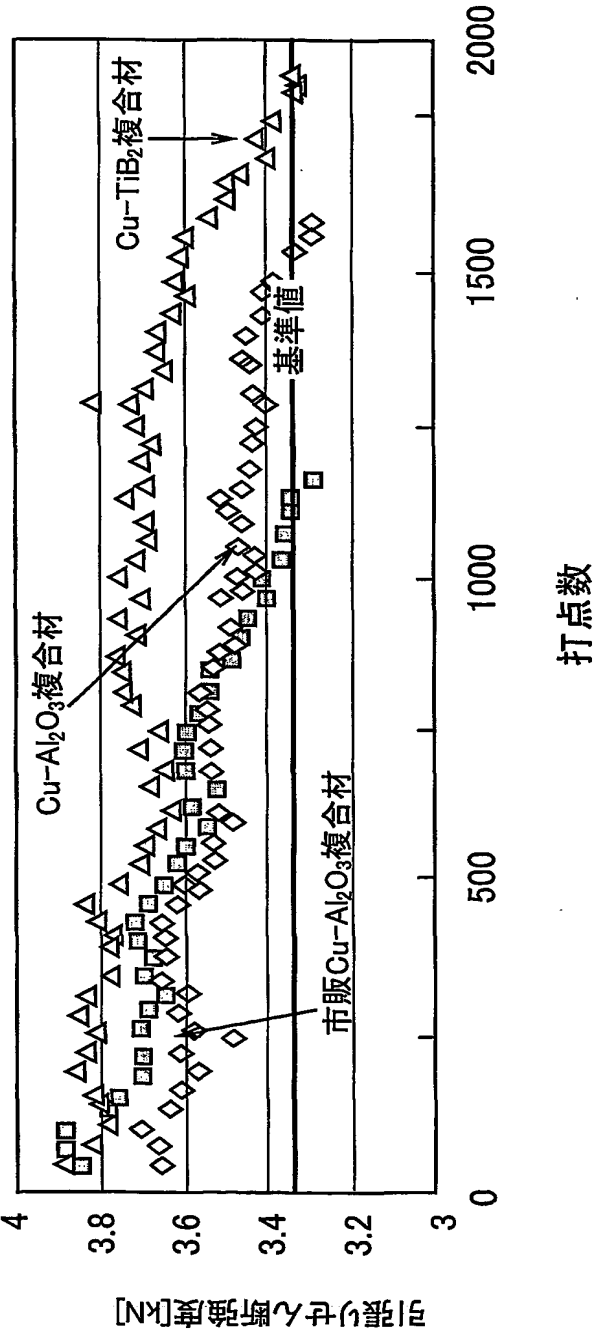


第19図



Cu-TiBの強加工(200%の伸びに相当する歪)による導電率変化

第20図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C22C9/00, C22C1/10, C22C1/05, C22F1/08, C22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C22C1/00-49/00, C22F1/00-3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-067642 A (Hitachi Cable, Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claims; table 1 (Family: none)	1-9 18-24
X	JP 11-323463 A (Kobe Steel, Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0012]; tables 1, 4 (Family: none)	1,3-7,9
X	JP 11-050177 A (Kobe Steel, Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; table 1 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08. September, 2003 (08.09.03)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09102

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-108182 A (Toshiba Corp.), 19 April, 1994 (19.04.94), Claims; Par. Nos. [0011], [0031], [0032]; table 1 (Family: none)	10-17
E,X	US 2002/0157741 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims; Par. No. [0067]; table 1 & JP 2002-356726 A	1,3-7,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C9/00, C22C1/10, C22C1/05, C22F1/08, C22F1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C1/00-49/00, C22F1/00-3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-067642 A (日立電線株式会社) 2000.03.03, 特許請求の範囲, 【表1】	1-9
A	(ファミリーなし)	18-24
X	J P 11-323463 A (株式会社神戸製鋼所) 1999.11.26, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0012】, 【表1】, 【表4】 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9
X	J P 11-050177 A (株式会社神戸製鋼所) 1999.02.23, 特許請求の範囲, 【表1】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

印

4 K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	し)	
X	JP 06-108182 A (株式会社東芝) 1994. 04. 19, 特許請求の範囲, 【0011】, 【0031】, 【0032】, 【表1】 (ファミリーなし)	10-17
EX	US 2002/0157741 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.,) 2002. 10. 31, 特許請求の範囲, 【0067】, TABLE 1 & JP 2002-356726 A	1, 3-7, 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.